

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-326846

(43)Date of publication of application : 12.11.2002

---

(51)Int.Cl.

C03C 27/12

C08K 3/22

C08K 5/00

C08L 29/14

---

(21)Application number : 2001-131984

(71)Applicant : SEKISUI CHEM CO LTD

(22)Date of filing : 27.04.2001

(72)Inventor : YOSHIOKA TADAHIKO  
OBATA MASATOSHI

---

## (54) INTERLAYER FOR LAMINATED GLASS AND LAMINATED GLASS

### (57)Abstract:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide an interlayer for laminated glass having excellent heat insulation, good transparency and electromagnetic wave transmittance without losing the initial quality even after durability test and available at low cost, and to provide a laminated glass using the intermediate membrane.

**SOLUTION:** This interlayer for the laminated glass is composed of a plasticized polyvinyl butyral(PVB) resin comprising 100 pts.wt. PVB resin, 30 to 60 pts.wt. plasticizer, 0.1 to 3.0 pts.wt. ITO(indium tin oxide) and 0.1 to 1.0 pt.wt. of a group of UV absorbers including at least one kind of oxalic amide-based UV absorber, wherein the ITO microparticles in the membrane have average particle diameter of  $\leq 80$  nm, and are dispersed so that the number of particles of  $\geq 100$  nm are  $\leq 1/1 \mu\text{m}^2$ .

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2002-326846

(P2002-326846A)

(43) 公開日 平成14年11月12日 (2002.11.12)

(51) IntCl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	データベース* (参考)
C 0 3 C 27/12		C 0 3 C 27/12	L 4 G 0 6 1 N 4 J 0 0 2
C 0 8 K 3/22 5/00		C 0 8 K 3/22 5/00	
C 0 8 L 29/14		C 0 8 L 29/14	
審査請求 未請求 請求項の数3 O L (全 5 頁)			

(21) 出願番号 特願2001-131984(P2001-131984)

(22) 出願日 平成13年4月27日 (2001.4.27)

(71) 出願人 000002174

積水化学工業株式会社

大阪府大阪市北区西天満2丁目4番4号

(72) 発明者 吉岡 忠彦

滋賀県甲賀郡水口町泉1259 積水化学工業株式会社内

(72) 発明者 小幡 真穂

滋賀県甲賀郡水口町泉1259 積水化学工業株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 合わせガラス用中間膜及び合わせガラス

(57) 【要約】

【課題】 遮熱性が優れ、電磁波透過性が良好、安価で透明性が良好であり、耐久性試験後も初期品質を損なわない合わせガラス用中間膜、及び、その中間膜を用いた合わせガラスの提供。

【解決手段】 可塑化ポリビニルブチラール樹脂からなる合わせガラス用中間膜であって、前記可塑化ポリビニルブチラール樹脂は、PVB樹脂100重量部、可塑剤30～60重量部、ITO 0.1～3.0重量部、少なくとも1種のシウ酸アミド系紫外線吸収剤を含む紫外線吸収剤群0.1～1.0重量部からなり、さらに、膜中のITO微粒子において、その平均粒径が80nm以下であり、且つ100nm以上の粒子数が1個以下/1 $\mu$ m<sup>2</sup>となるよう分散されていることを特徴とする合わせガラス用中間膜。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 可塑化ポリビニルブチラール樹脂からなる合わせガラス用中間膜であって、前記可塑化ポリビニルブチラール樹脂が、ポリビニルブチラール樹脂100重量部、可塑剤30～60重量部、ITO粒子0.1～3.0重量部、少なくとも1種のシュウ酸アミド系紫外線吸収剤を含む紫外線吸収剤群0.1～1.0重量部からなり、さらに、膜中のITO粒子において、その平均粒子径が80nm以下であり、且つ100nm以上の粒子数が1個以下/ $1\mu\text{m}^2$ となるよう分散されてなることを特徴とする合わせガラス用中間膜。

【請求項2】 厚さ2.5mmのクリアガラス2枚の間に合わせガラス用中間膜を挟んで作製した合わせガラスが、可視光線透過率70%以上、日射透過率が可視光線透過率の80%以下、ヘイズ1.0%以下であり、耐候性試験後の可視光線透過率変化が1.5%以下となることを特徴とする合わせガラス用中間膜

【請求項3】 上記1、2に記載の中間膜を含むことを特徴とする合わせガラス。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、透明性、遮熱性に優れ、かつ耐候性試験後も初期品質を損なわない合わせガラス用中間膜及びそれを用いてなる合わせガラスに関する。

## 【0002】

【従来の技術】従来より、合わせガラスは、外部衝撃を受けて破損しても、ガラスの破片が飛散することが少なく安全であるため、自動車のような車輛、航空機、建築物等の窓ガラス等として広く使用されている。上記合わせガラスとしては、少なくとも一対のガラス間に、可塑剤により可塑化されたポリビニルブチラール（以下PVBと略す）樹脂などのポリビニルアセタール樹脂からなる合わせガラス用中間膜を介在させ、一体化させて得られるものが用いられている。しかし、このような合わせガラスは安全性に優れているが、遮熱性に劣るという問題があった。

【0003】一般に、光線の中でも、780nm以上の波長をもつ赤外線は、紫外線と比較するとエネルギー量が約10%程度と小さいが、熱的作用が大きく、物質に吸収され熱として放出され温度上昇をもたらすことから、熱線と呼ばれている。従って、フロントガラスやサイドガラスから入る赤外線を遮断して、車の温度上昇を抑えることによって、遮熱性を高めることができる。このようなガラス板としては、例えば熱線カットガラス等が市販されている。上記熱線カットガラスは直射太陽光の遮断を目的として、金属蒸着、スパッタリング加工などによって、ガラス板の表面に金属/金属酸化物の多層コーティングがなされているが、前記多層コーティング層は外部からの擦傷に弱く、耐薬品性も劣るため、例え

ば、可塑化PVB樹脂膜等の中間膜を積層して合わせガラスとする方法が採用されていた。

【0004】しかしながら、上記可塑化PVB樹脂膜などの中間膜が積層された熱線カットガラスは、高価であり、多層コーティングが厚いため透明性（可視光透過率）が低下する。また、多層コーティングと中間膜との接着性が低下し中間膜の剥離や白化が起こったり、多層コーティング層が電磁波の透過を阻害し携帯電話、カーナビ、ガレージオープナー、料金自動収受システム等の通信機能に支障をきたす等の問題点があった。このような問題点の解決策として、例えば、可塑化PVB樹脂シートの上に、金属蒸着したポリエステルフィルムを積層した合わせガラスが提案されている（特公昭61-52093号公報、特開昭64-36442号公法等）。しかし、上記開示の合わせガラスは、可塑化PVB樹脂シートとポリエステルフィルムとの間の接着性に問題があり、界面で剥離が起こるだけでなく、電磁波透過も不十分である等の問題があった。また、遮熱性能のある金属酸化物を膜中に分散させることで電磁波透過性を得る方法も提案されている（特願2000-204095）が、熱、光等による耐久性試験後に可視光線透過率が低下する場合があります、可視光線透過率に下限規制のある自動車用フロントガラスに使う際に問題となることが予想される。

## 【0005】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、遮熱性に優れ、電磁波透過性が良好で、安価で透明性が良好であり、耐久性試験後も初期品質を損なわない合わせガラス用中間膜、及び、その中間膜を用いた合わせガラスを提供することにある。

## 【0006】

【課題を解決するための手段】本発明は、上記問題を解決するものであり、熱線遮蔽効果を有する中間膜を得るために、ITO粒子をPVB樹脂に練り込んだ中間膜であって、膜中のITO粒子の平均粒径が80nm以下であり、 $1\mu\text{m}^2$ 辺りに100nm以上のITO粒子が1個以下であるようにITO粒子が膜中に分散されており、合わせガラスにしたときに、低ヘイズで透明性に優れ、また耐候性試験後も初期品質を損なわないことを特徴とする。

【0007】本発明では、効果的な紫外線吸収剤を選択使用或いは既存の紫外線吸収剤と併用することにより、かかる中間膜を使用した合わせガラスの耐候性を向上させることに成功した。その結果、本発明は、これまでの問題を解決した新規な熱線遮蔽合わせガラス用中間膜及び合わせガラスを提供するものである。

【0008】本発明の合わせガラス用中間膜に使用するPVB樹脂としては従来安全ガラス用中間膜用樹脂として用いられる種類のものが使用でき、より具体的にはブチラール化度60～75モル%、重合度800～300

OのPVB樹脂が好適に使用される。

【0009】可塑剤としては、これまで中間膜用に用いられているものを用いることができ、これらは単独で用いられても2種以上が併用されて使用されてもよい。具体的な例としては、例えば、トリエチレングリコールジ-2-エチルヘキサノエート(3GO)、トリエチレングリコールジ-2-エチルブチレート(3GH)、ジヘキシルアジペート(DHA)、テトラエチレングリコールジ-ヘプタノエート(4G7)、テトラエチレングリコールジ-2-エチルヘキサノエート(4GO)、トリエチレングリコールジ-ヘプタノエート(3G7)等が好ましく用いられる。上記可塑剤の添加量は、PVB樹脂100重量部に対して30~60重量部の範囲が好ましい。

【0010】上記ITO粒子は錫がドーピングされた酸化インジウム粒子であり、遮熱性を付与するために上記可塑化PVB樹脂に添加、分散される。ITO粒子の含有量は、PVB樹脂100重量部に対して、0.1~3.0重量部が好ましい。含有量が0.1重量部未満では、赤外線カットによる遮熱効果がでにくくなることがあり、逆に、3.0重量部を越えると、可視光線の透過性が低下し、またヘイズも大きくなってしまふ。

【0011】上記ITO粒子は、膜中において均一に細かく分散される必要があり、その分散の状態としては、膜中のITO粒子の平均粒径が80nm以下であり、且つ、1 $\mu$ m<sup>2</sup>辺りに100nm以上のITO粒子が1個以下であるように膜中に分散されて居る必要がある。上記ITO粒子の平均粒径が80nmを越えたり、1 $\mu$ m<sup>2</sup>辺りに100nm以上のITO粒子が1個を越えて存在すると、光線透過率が低下したり、ヘイズが大きくなってしまふ。

【0012】上記ITO粒子は、通常PVB樹脂への微分散を良くするために、有機溶媒中に分散させてPVB樹脂に添加されるが、PVB樹脂を可塑化するために使用する可塑剤と同種の可塑剤を主分散媒として用いて分散するのが好ましい。主分散媒としては、上記の可塑剤の他に、一般的に無機微粒子の分散剤として用いられる分散剤、例えば、硫酸系エステル化合物やリン酸系エステル化合物、ポリカルボン酸塩、多価アルコール型界面活性剤等も使用し得る。またキレート剤や少なくとも一つ以上のカルボキシル基をもつ化合物を主分散媒に追加することで、ヘイズをさらに低減させることができる。この際、キレート剤や一つ以上のカルボキシル基をもつ化合物は、主分散媒に混合して用いてもよいし、主分散媒に混合せずに別々にPVB樹脂に添加してもよい。

【0013】上記キレート剤としては、特に限定するものではなく、EDTA類やアセチルアセトン、ベンゾイルトリフルオロアセトン、ジピバロイルメタン等の $\beta$ -ジケトン類等を用いることが可能であるが、これらの内、可塑剤やPVB樹脂との相溶性の良いものが好まし

い。例えば、キレート剤の中でも $\beta$ -ジケトン類が好適に用いられ、特に好ましくはアセチルアセトンが用いられる。これらキレート剤がITO粒子に配位するためにITO粒子の凝集が防げられ、分散状態がよくなりヘイズが低減すると考えられる。上記キレート剤の添加量はPVB樹脂100重量部に対して0.001~2重量部が好ましく、2重量部を超えると製膜時に発泡したり合わせガラス作製時に発泡を生じる恐れがある。また0.001部以下であるとその添加効果がほとんど期待できない。より好ましい添加量は0.01部~1部である。

【0014】上記の一つ以上のカルボキシル基をもつ化合物としては、脂肪酸カルボン酸、脂肪酸ジカルボン酸、芳香族カルボン酸、芳香族ジカルボン酸、ヒドロキシ酸、等が挙げられ、具体的には安息香酸、フタル酸、サリチル酸、リシノール酸等を用いることができる。なかでもC<sub>2</sub>~C<sub>18</sub>の脂肪酸カルボン酸が好適に用いられ、より好ましくはC<sub>2</sub>~C<sub>10</sub>の脂肪酸カルボン酸である。具体例としては、酢酸、プロピオン酸、n-酪酸、2-エチル酪酸、n-ヘキサン酸、2-エチルヘキサン酸、n-オクタン酸等が挙げられる。上記一つ以上のカルボキシル基をもつ化合物の添加量はPVB樹脂100重量部に対して0.001~2重量部である。2重量部を超えると膜が黄変する恐れがあり、またガラスと膜の接着力を損なう恐れがある。0.001重量部未満である添加効果が期待できない。より好ましい添加量は0.01~1重量部である。

【0015】また、本発明のPVB樹脂膜には、必要に応じて、接着力調整剤が含有されていても良い。接着力調整剤としてはアルカリ金属塩、或いはアルカリ土類金属塩が用いられ、これら金属塩の種類は特に限定されず、例えば、カリウム、ナトリウム、マグネシウム等の塩が挙げられる。上記塩を構成する酸としては、オクチル酸、ヘキシル酸、酪酸、酢酸、蟻酸等のカルボン酸の有機酸或いは、塩酸、硝酸などの無機酸が挙げられる。なかでも、炭素数が2~16の有機酸のアルカリ金属塩及びアルカリ土類金属塩であることがより好ましい。さらに好ましくは、炭素数が2~16のカルボン酸マグネシウム塩或いは炭素数が2~16のカルボン酸カリウム塩である。上記カルボン酸マグネシウム塩或いはカリウム塩としては特に限定されず、例えば、酢酸マグネシウム、酢酸カリウム、プロピオン酸マグネシウム、プロピオン酸カリウム、2-エチルブタン酸マグネシウム、2-エチルブタン酸カリウム、2-エチルヘキサン酸マグネシウム、2-エチルヘキサン酸カリウムなどが好ましく用いられ、これらを2種以上併用しても良い。上記接着力調整剤の添加量はPVB樹脂100重量部に対して0.001~0.5重量部好ましくは0.01~0.2重量部である。0.001重量部未満では高湿度雰囲気下で周辺部の接着力低下が起こってしまひ、また0.5重量部を越えると接着力が低くなりすぎるうえに膜の透明性

が失われるという問題が起こる。

【0016】更に、上記合わせガラス用中間膜には、中間膜としての品質を阻害しない範囲でその他の添加剤が添加されていてもよい。他の添加剤としては、押出機中での熱による変質を防止するための酸化防止剤や耐候性、耐光性改善のための紫外線吸収剤や各種安定剤を添加することができる。

【0017】本発明において、シュウ酸アミド系の紫外線吸収剤を添加することにより耐候性試験後に透過率が低下するのを防止することができる。シュウ酸アミド系紫外線吸収剤の添加量は、PVB樹脂100重量部に対して0.005~0.5重量部、好ましくは0.01~0.3重量部である。また、ベンゾトリアゾール系、ベンゾフェノン系、ベンゾエート系等、他の耐光安定剤と併用しても良い。

【0018】本発明の合わせガラス用中間膜の膜厚は、特に限定されるものではないが、合わせガラスとして最小限必要な耐貫通性や耐候性を考慮すると、実用的には、0.3~0.8mmであることが好ましい。ただし、耐貫通性の向上等、必要に応じて本発明の中間膜及びそれ以外の中間膜を積層して使用しても良い。本発明の合わせガラスに使用するガラスについては、特に限定されず一般に使用されている透明板ガラスが使用できるが、900nm~1300nmの全波長域において透過率が65%以下である熱線吸収ガラスを使用するのがより好ましい。即ち、ITO粒子の赤外線カット性能は1300nmより長波長側で大きく、900nm~1300nmの領域では比較的小さく、本発明の中間膜を上記熱線吸収ガラスと積層することにより、クリアガラスと積層する場合と比べて、同じ可視光線透過率に対しても日射透過率を低くできるからである。

【0019】

【実施例】実施例1

(ポリビニルブチラールの合成) 純水2890gに、ポリビニルアルコール(平均重合度1700、鹼化度99.2モル%) 275gを加えて加熱溶解した。反応系を15℃に温度調節し、35重量%の塩酸201gとn-ブチルアルデヒド157gを加え、この温度を保持して反応物を析出させた。その後、反応系を60℃で3時間保持して反応を完了させ、過剰の水で洗浄して未反応のn-ブチルアルデヒドを洗い流し、塩酸触媒を汎用な中和剤である水酸化ナトリウム水溶液で中和し、さらに、過剰の水で2時間水洗及び乾燥を経て、白色粉末状のポリビニルブチラール樹脂を得た。この樹脂の平均ブ

チラール化度は68.5モル%であった。

(ITO分散可塑剤の作製) 可塑剤(3GO) 40重量部に対し、ITO粉末を0.3重量部仕込み、分散剤としてポリリン酸エステル塩を用い、水平型のマイクロビーズミルにて、可塑剤中にITO微粒子を分散させた。その後、当該溶液にアセチルアセトン0.1重量部を攪拌下で添加し、ITO分散可塑剤を作製した。溶液中のITO微粒子の平均粒径は35nmであった。

(合わせガラス用中間膜の製造) 上記で得られたポリビニルブチラール樹脂100重量部に対し、上記ITO分散可塑剤を40重量部、さらにシュウ酸アミド系紫外線吸収剤(チバガイギー社製 Tinuvin 312)を0.2部添加し、2軸同方向の押出し法により、平均膜厚0.76mmの中間膜を得た。膜中のITO微粒子の平均粒径は56nmであり、粒径が100nm以上の粒子は観察されなかった。

(合わせガラスの製造) 上記で得られた合わせガラス用中間膜を、その両端から透明なフロートガラス(縦30cm×横30cm×厚さ2.5mm)で挟み込み、これをゴムバック内に入れ、2.7kPaの真空度で20分間脱気した後、脱気したままオープンに移し、さらに90℃で30分間保持しつつ真空プレスした。このようにして予備圧着された合わせガラスをオートクレープ中で135℃、圧力118MPaの条件で20分間圧着を行い、合わせガラスを得た。

【0020】〔測定〕得られた合わせガラスについて、耐光性試験を行い、耐光性試験前後の可視光透過率(Tv)、日射透過率(Ts)、ヘイズ(Hz)を測定し、変化量を求めた。結果を表1に示した。

(可視光透過率、日射透過率) 直記分光光度計(UV3100、島津製作所社製)を使用して合わせガラスの光線透過率(300~2500nm)を測定し、JIS Z 8722及びJIS R 3106(1988)によって380~780nmの可視光透過率(Tv)、300~2500nmの日射透過率(Ts)を求めた。

(ヘイズ) JIS K 6714に準拠して測定した。

(耐候性試験) スーパーUV試験機(アイスーパーUV、岩崎電気社製)を用い、50℃、水噴霧なしの条件で、75時間の耐候性試験を実施した。

【0021】実施例2~6

添加する紫外線吸収剤を表1の通りとした以外は、実施例1と同様に行った。結果を表1に示した。

【0022】

【表1】

			実施例 1	実施例 2	比較例 1	比較例 2	比較例 3	比較例 4
膜組成	PVB	量 (重量部)	100	100	100	100	100	100
	紫外線	種類	A	A+E	E	B+E	C+E	D
	吸収剤	量 (重量部)	0.2	各0.2	0.2	各0.2	各0.2	0.4
評価結果	可視光線透過率 (Tv)	初期 (%)	82.9	79.9	82.8	83.1	82.5	83.1
		75Hr後 (%)	82.4	80.1	80.8	80.8	80.0	81.0
		変化量 (%)	0.50	0.20	2.00	2.30	2.50	2.10
	日射透過率 (Ts)	初期 (%)	54.2	52.5	54.5	54.1	53.7	54.6
		75Hr後 (%)	52.9	50.8	51.9	51.4	50.3	51.5
		変化量 (%)	1.30	1.70	2.60	2.70	3.40	3.10
	ヘイズ	初期 (%)	0.6	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7
		75Hr後 (%)	0.6	0.6	0.7	0.8	0.8	0.5

紫外線吸収剤：A…Tinuvin312 (樟酸アミド系、チバガイギー社製)  
 E…Tinuvin120 (ベンゾエート系、チバガイギー社製)  
 C…Chimassorb31 (ベンゾフェノン系、チバガイギー社製)  
 D…Tinuvin327 (ベンゾトリアゾール系、チバガイギー社製)  
 E…Tinuvin326 (ベンゾトリアゾール系、チバガイギー社製)

## 【0023】

【発明の効果】本発明の合わせガラス用中間膜及び合わせガラスは、上述したよう内容であるので、合わせガラ

ス用中間膜は遮熱性、透明性が優れたており、該中間膜を含有せしめることにより、合わせガラスは、遮熱性、透明性、耐久性に優れた合わせガラスとなる。

フロントページの続き

Fターム(参考) 4G061 AA02 AA20 AA21 BA01 BA02  
 CA02 CB03 CB19 CD02 CD12  
 CD18 DA23 DA38 DA46  
 4J002 BE061 DE097 EH056 EP018  
 FD026 FD058 FD207